

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB**

# **ZAVRŠNI RAD**

Marija Magdić



Sveučilište u Zagrebu  
Grafički fakultet

Smjer: tehničko - tehnološki

# **ZAVRŠNI RAD**

## **ULTRAZVUČNA EKSTRAKCIJA I UV STABILNOST PRIRODNIH BOJILA IZ BILJNIH MATERIJALA**

Mentor: izv.prof.dr.sc. Mirela Rožić

Student: Marija Magdić

Zagreb, 2014.

## ***ZAHVALE***

**Velike zahvale upućujem svojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Mireli Rožić, te doc.dr.sc. Anti Poljičku i asistentici Marini Vukoje na pomoći i podršci prilikom pisanja ovog završnog rada.**

## ***SAŽETAK***

U završnom radu provedeno je ispitivanje različito ekstrahiranih prirodnih bojila iz različitih biljnih materijala, kako bi se utvrdilo koja metoda ima veću iskoristivost. Metode koje su korištene su ekstrakcija magnetskim mućkanjem te ultrazvučna ekstrakcija. Također je provedeno ispitivanje osjetljivosti dobivenih bojila na ultraljubičasto zračenje, budući da su neka do sada provedena ispitivanja pokazala da su prirodna bojila uglavnom nestabilna na UV zračenje.

U teorijskom dijelu rada objašnjena su prirodna bojila, njihovo nastajanje te fizikalno-kemijska svojstva, a u eksperimentalnom dijelu, opisan je laboratorijski postupak dobivanja bojila iz ploda cikle, graška i limuna, optička svojstva dobivenih bojila te njihova UV stabilnost.

Ustanovljeno je da je veći prinos pigmenta dobiven pri ultrazvučnoj ekstrakciji, nego pri ekstrakciji mućkanjem. Bojila koja su bila duže izložena ultraljubičastom zračenju nisu mijenjala optička svojstva, odnosno promjene su minimalne, što govori da su određena prirodna bojila ipak UV stabilna.

## ***KLJUČNE RIJEČI:***

- ekstrakcija
- prirodna bojila
- ultraljubičasto zračenje
- optička svojstva

## ***SUMMARY***

In the final paper, a survey of different natural dyes extracted from various plant materials was made, in order to determine which method has a higher efficiency. The methods that were used were extraction by magnetic stirring and ultrasound extraction. Also, light fastness of dyes to ultraviolet radiation was tested, because some studies conducted so far have shown that natural dyes are generally unstable to UV.

In the theoretical part of the paper natural dyes will be explained, their formation and physico-chemical properties, and in the experimental section, a description of laboratory method for making dyes from the fruit of beetroot, peas and lemon, the optical properties of the obtained dyes and their UV stability.

It was found that the higher yield of the pigment was obtained at ultrasound extraction, than the extraction of magnetic stirring. Dyes that were more exposed to ultraviolet radiation have not changed optical properties, or changes are minimal, suggesting that certain natural dyes are actually UV stable.

## ***KEY WORDS:***

- extraction
- natural dyes
- ultraviolet radiation
- optical properties

## **SADRŽAJ**

<b>1. UVOD</b>	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b>	2
2.1. Klasifikacija koloranata	2
2.2. Prirodna bojila	3
2.3. Koloranti iz biljnih materijala	3
2.3.1. Karotenoidi	4
2.3.2. Flavonoidi	5
2.3.3. Antraceni	6
2.4. Industrijski otpad kao izvor dobivanja prirodnih bojila	6
2.5. Primjena prirodnih bojila	7
2.5.1. Solarne ćelije senzibilizirane prirodnim bojilom	8
2.5.2. Bojenje hrane	9
2.5.3. Ostale mogućnosti primjene prirodnih bojila	10
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	10
3.1. Laboratorijsko dobivanje prirodnih bojila	10
3.2. Priprema uzoraka	10
3.2.1. Ekstrakcija prirodnih bojila	11
3.2.1.1. Ekstrakcija magnetskim mućkanjem	11
3.2.1.2. Ekstrakcija ultrazvukom	13
3.3. Gravimetrijska analiza	13
3.4. Osvjetljavanje u solarnoj komori	14
3.5. Spektrometrijska analiza	15
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b>	16
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	20
<b>6. LITERATURA</b>	21

## 1. UVOD

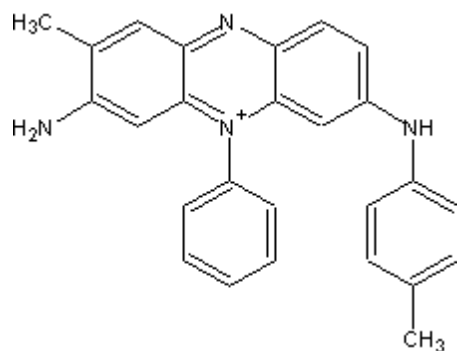
U današnje vrijeme, kada priroda već pati pod utjecajem velikog zagađenja industrije i suvremene tehnologije, sve je veći interes za prirodna bojila, u kontekstu potpunog povratka prirodnim resursima. Ovaj trend je prvenstveno baziran na nedostatku fosilnih goriva, jer su od početka 20. stoljeća bojila rađena gotovo isključivo od nusprodukata petrokemijske industrije, i povećana je svijest o zaštiti okoliša i mogućim zdravstvenim problemima uzrokovanim kemijskom industrijom, između ostalog i sintetskim bojilima [1].

Korištenje prirodnih bojila nije niti jeftino niti količinski tako jednostavno pribaviti, s obzirom da su potrebne velike količine materijala iz prirode, bile to biljke, lišajevi, kukci ili minerali. Upravo bi iz tog razloga bilo idealno rješenje korištenje otpada iz različitih industrija, poput primjerice prehrambene, šumarske ili agrokulturnih aktivnosti, za proizvodnju prirodnih bojila. Koristili bi se prirodni obojeni materijali, konkretan primjer su kore voća ili povrća, čak i nejestive biljke poput korova. Problem onečišćenja okoliša bi se znatno smanjio i proizvodni ciklus bi bio zatvoren bez gotovo ikakvog otpada.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Klasifikacija koloranata

Kolorante karakterizira njihova sposobnost emitiranja ili apsorbiranja svjetla u vidljivom dijelu spektra, koje obuhvaća valne duljine od 400 - 700 nm. Već je u prapovijesnim vremenima čovjek koristio prirodne kolorante, što je vidljivo iz spiljskih crteža u Europi (Altamira, Španjolska; Grotto Chauvet, Francuska), Africi (Zimbabwe), starom Egiptu, i Kini (vojska od terakote, Xian). Prizori u Egiptu i Kini su posebno zanimljivi jer se po prvi put pojavljuju sintetski pigmenti. 1856. Perkins otkriva svijetloljubičastu (*mauve*) (Slika 1), kojom započinje cijela industrija sintetskih bojila. U posljednjih 145 godina sintetizirano je oko 15 000 različitih koloranata.



Slika 1: Struktura "mauve" koloranta

Prema kemijskoj strukturi, koloranti mogu biti organski ili anorganski. Obje skupine se dalje mogu podijeliti na prirodne i sintetske spojeve. Danas se najviše koriste sintetski koloranti.

Koloranti se također dijele na pigmente i bojila. Pigmenti moraju biti vezan na supstrat pomoću dodatnih spojeva, polimera, talina. Bojila se, s druge strane, mogu primijenjivati na različitim podlogama (tekstilu, koži, papiru, kosi, itd.) iz tekućine u kojoj su u potpunosti ili barem djelomično topivi. Za razliku od pigmenata, bojila moraju imati određeni afinitet prema određenom supstratu [2].

Većina organskih pigmenata i bojila su slični po kemijskoj strukturi. Neka bojila čak mogu



postati pigmenti nakon njihove primjene.

## 2.2. Prirodna bojila

Prirodna bojila su organski spojevi dobiveni iz različitih prirodnih materijala: biljaka, kukaca, minerala. Većina ih je dobivena iz biljnih izvora, poput korijena biljke, bobica, kore, lišća, drveta i drugih organskih izvora, kao što su gljivice i lišajevi [3].

Prirodna se bojila dijele na direktna i indirektna bojila. Direktna bojila se samostalno fiksiraju na vlakna i druge prirodne materijale bez pomoći drugih kemikalija ili dodataka. Indirektna bojila zahtijevaju dodatak koji će sprječavati ispiranje i blijedenje boje. Većina prirodnih bojila su indirektna bojila, i zahtijevaju dodavanje otopine metalnih soli u vlakna u procesu bojenja. Najčešći dodaci su aluminijeve i željezove soli, također se koristi bakar i krom. U davna vremena, u ruralnim područjima gdje metal nije bio tako lako dostupan, kao dodatak su se često koristile druge biljke, koje su imale prirodnu sposobnost ekstrakcije minerala iz zemlje.

## 2.3. Koloranti iz biljnih materijala

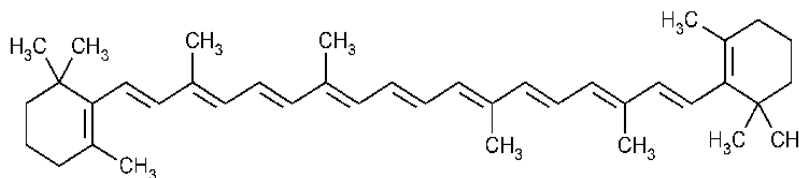
Kolorantima se nazivaju tvari s intenzivnim obojenjem. Oni mogu biti prirodni ili sintetski i izvor su im biljke. Koloranti iz prirodnih materijala se mogu koristiti za bojenje tekstila, hrane, u proizvodnji tiskarskih bojila, kozmetičkih proizvoda, kao pH indikatori, i imaju velike mogućnosti upotrebe u industrijskoj proizvodnji.

Kao što je već spomenuto, koloranti koji zadržavaju svoju čvrstu strukturu nazivaju se pigmentima, a bojilima koloranti koji se otapaju u otapalima i tako im se mijenja struktura.

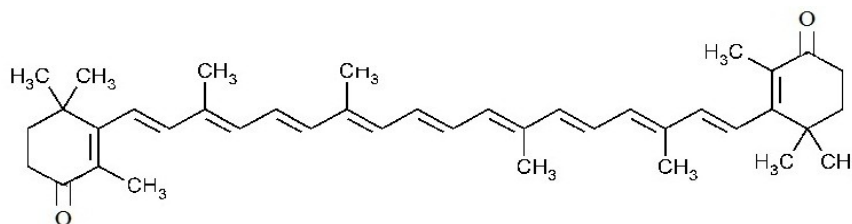
Biljke često sadrže kombinaciju više prirodnih bojila, no željeno bojilo se može ekstrahirati i koristiti zasebno. Prirodna bojila iz biljaka se mogu grupirati prema kemijskoj strukturi, o kojima će biti riječ u sljedećim poglavljima.

Karotenoidi su skupina prirodnih bojila, koja se dijeli na dvije velike podskupine. Prva su skupina karoteni, koji daju narančasto ili crveno-narančasto obojenje i mogu se pronaći u narančama, rajčici, mrkvi, crvenoj paprici. Druga skupina su ksantofili, koji daju žuto obojenje i mogu se pronaći u, primjerice, šafranu, koprivi, nevenu.

Ugljikov se lanac sastoji od 18 ugljikovih atoma povezanih jednostrukom ili dvostrukom kovalentnom vezom s četiri metilne skupine na uvijek istim mjestima. To je konjugirani sistem.



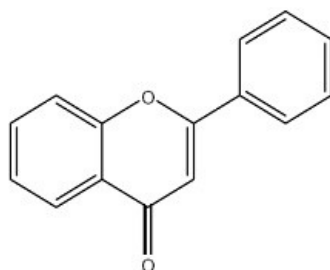
Neki karotenoidi imaju molekule koje sadrže atome kisika, to su ksantofili (Slika 3).



Svi su karotenoidi topivi u organskim otapalima, dakle topivi su u mastima, nisu topivi u vodi.

### 2.3.2. Flavonoidi

Flavonoidi su spojevi topivi u vodi, koji sadrže molekule izvedene iz 2-fenil-1,4-benzopirona (Slika 4). Razlog iz kojeg su topivi u vodi je taj što imaju fenolnu skupinu na benzenovom prstenu.



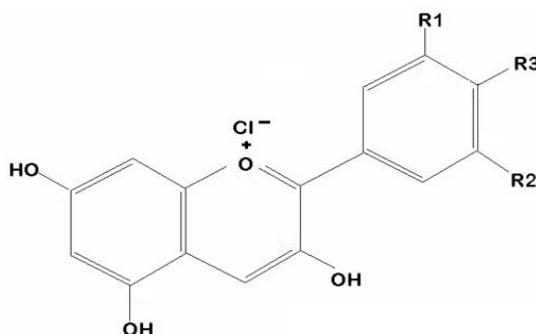
*Slika 4: 2-fenil-1,4-benzopiron*

Postoje četiri glavne skupine flavonoida, to su: flavoni, flavonoli, antocijanidini i antocijanini. Flavoni i flavonoli daju žuto obojenje, koje je jako osjetljivo na pH. U otopinama s visokim pH, ta žuta postane tamna. Boje flavona, za razliku od flavonolovih, nisu osjetljive na jako svjetlo, ali su i same po sebi blijede.

Uz glavne, postoji i mnogo manjih skupina flavonoida, a možemo ih naći u biljkama poput tratinčice, jaglaca, graška, luka, kestena.

Antocijanidini i antocijanini su flavonoidi s najjačim obojenjem, te daju crveno, grimizno, ljubičasto i plavo obojenje.

Opća formula antocijanidina je (Slika 5):

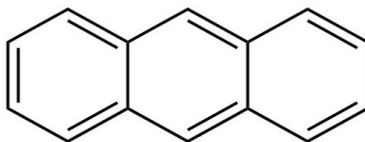


Slika 5.

Kad se molekula antocijanidina poveže s molekulom glukoze, nastaje antonijanin. Njih se može naći u različitim vrstama cvijeća, u voću poput višnje, borovnice, crnog ribiza, brusnice i slično, češći su od antocijanidina. Antocijanini su topivi u vodi i osjetljivi na pH, zbog toga što sadrži hidroksidnu skupinu.

### 2.3.3. Antraceni

Antraceni (Slika 6) i se koristio za bojenje tkanina i kože. Naftokinone, primjerice, možemo naći u kori oraha.



*Slika 6: struktura antracena*

### 2.4. Industrijski otpad kao izvor dobivanja prirodnih bojila

Pri istraživanju prirodnih bojila, koriste se ekstrati biljnih materijala, koji se skupljaju iz prirode. Pritom nisu potrebne velike količine biljaka, no kad je riječ o komercijalnoj upotrebi biljnih materijala u svrhu izrade bojila, potrebne su enormne količine za proizvodnju i došlo bi do eksploatacije prirodnih izvora.

Upravo iz tog razloga, istraživači su ispitivali ekološki položaj, dostupnost sirovina, svojstva proizvoda, obnovljivost i standardizaciju za masovnu proizvodnju prirodnih bojila, koji utječu na okoliš i ekonomsku održivost. Prema tome, glavni izvori za dobivanje prirodnih bojila mogu se podijeliti u tri skupine: primarni produkti iz agrokulture, otpad i nusprodukti iz poljoprivrede i šumarstva i otpadi iz prehrambene industrije [4].

Poznato je da industrijski sustav izbacuje puno otpadnih materijala i reciklira vrlo malo. Industrijski sektori su se suočili s izazovima izgradnje novih sustava koji imaju sposobnost

reciklirati ili ponovno koristiti otpadne materijala uz minimalne troškove. Ideja nulte emisije, koja se temelji se na ideji da je svaki biološki otpad hrana za neki drugi organizam, dovodi do ideje da neka industrija uvijek može konzumirati otpad druge industrije. Iako to nije uvijek slučaj, vrlo je razumno rješenje u proizvodnji prirodnih bojila iz industrijskog otpada. Mogu se koristiti jeftini nusprodukti iz poljoprivrede i šumarstva, primjerice kora drveta iz drvne industrije.

Industrijska proizvodnja hrane i pića proizvodi veliku količinu otpada, kao što su prešane bobice, destilacijski talog, i drugi zaostali nusprodukti koji sadrže znatne količine obojene tvari, koje mogu poslužiti kao obećavajući izvor prirodnih bojila za, primjerice, tekstilnu industriju.

Otpadne vode iz mlinova za masline, koje su nusprodukt ekstrakcije maslinovog ulja, uzrokuju ozbiljne brige za okoliš u mediteranskim zemljama. Upravo te otpadne vode mogu se koristiti kao potencijalni izvor prirodnih bojila u zemljama gdje se proizvodi maslinovo ulje. Bio bi to obnovljivi izvor bez gotovo ikakvih troškova.

Intenzivno korištenje industrijskog otpada kao obnovljivih sirovina za proizvodnju prirodnih bojila bi povećalo ekonomično korištenje otpadnog materijala, pridonjelo očuvanju okoliša i smanjila bi se upotreba fosilnih goriva.

U svrhu smanjenja kemijskog opterećenja kod postupka ekstrakcije, istraživači su predložili korištenje isključivo vode kao otapala u iskorištavanju prirodnih boja iz različitih izvora. Upotreba drugih otapala može dovesti do velikog zagađenja voda.

## 2.5. Primjena prirodnih bojila

Za masovnu proizvodnju prirodnih bojila potrebne su jako velike količine biomaterijala. Zbog jako malog sadržaja bojila u jednoj biljci, nastaje velika količina otpada nakon ekstrakcije i to stvara dodatni teret zbrinjavanja. Iz tih razloga se prirodna bojila ne koriste u modernoj

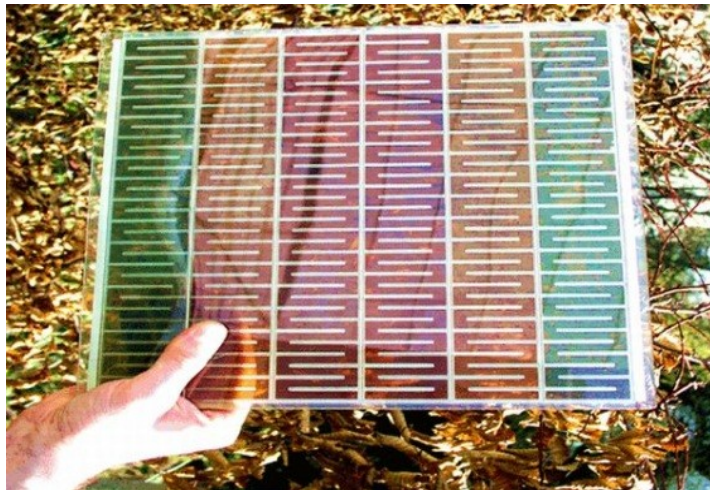
industriji, ali koriste se u malim količinama od strane obrtnika ili iz hobija. Unatoč tome, mogućnosti prirodnih bojila su velike.

#### 2.5.1. Solarne ćelije senzibilizirane prirodnim bojilom

Danas su ljudi najviše ovisni o fosilnim gorivima kao izvoru energije. Kako su zalihe ograničene i fosilna goriva nisu obnovljivi izvor, nastaje veliki problem za buduće generacije. Iz tog se razloga traga za obnovljivim izvorima energije. Među obnovljivim izvorima energije, solarna energija je najveći prirodni resurs.

Solarne ćelije senzibilizirane bojilom (Slika 7) su treća generacija fotonaponskih uređaja za pretvaranje vidljive svjetlosti u električnu energiju.

Nastale su kao jedan od obećavajućih obnovljivih izvora energije za čistu i ekonomičnu pretvorbu sunčeve energije u električnu energiju. Takve solarne ćelije su pogodne zbog uporabe jeftinih materijala, jednostavnog procesa obrade i malog utjecaja na okoliš.



*Slika 7: Solarna ćelija senzibilizirana prirodnim bojilima [6]*

Solarne ćelije senzibilizirane bojilom oponašaju fotosintezu u biljkama. Za razliku od klasičnih solarnih ćelija, one mogu učinkovito raditi u uvjetima slabog osvjetljenja, a i ne gube energiju na toplinu. Bojilo kao osjetljiva komponenta igra ključnu ulogu u apsorpiranju sunčeve

svjetlosti i pretvarajući sunčevu energiju u električnu energiju.

Do 11% takvih učinkovitih solarnih ćelija je osmišljeno na bazi boje rutenija, koje su ograničene dostupnosti i visoke cijene. Boje na bazi rutenija također imaju nepovoljan utjecaj na okoliš, što vodi u potragu za jeftinijim i sigurnijim bojila. Primjerice, od prirodnih bojila se mogu koristiti antocijanini, cijanidi, tanini, klorofil i njegovi derivati, karotenoidi, i mnoga druga bojila, koja su jeftinija, nisko-energetskih potreba i nisu štetna za okoliš.

### 2.5.2. Bojenje hrane

U svijetu sve više raste zabrinutost za kvalitetu i sigurnost hrane. Tržište je pod pritiskom i inzistira se na proizvodnju hrane s više prirodnih sastojaka. Korištenje prirodnih pigmenata za bojenje hrane dobiva sve veći interes od strane proizvođača hrane i od strane potrošača, a tu je mnogo interesa za razvoj novih prirodnih bojila za uporabu u prehrambenoj industriji kao pokušaj zamjene sintetskih bojila. Prirodna bojila su kvalitetnija, mogu obogatiti namirnice mineralima i promiču zdrav način života, dok sintetičke pigmenti dobivaju loše kritike od potrošača.

Prirodna bojila imaju različite skupine kemijskih spojeva koji se mogu koristiti izravno kao bojila ili u kemijski modificiranom obliku na prehrambenim proizvodima različitih nijansi, u rasponu od zelene do žute, narančaste, crvene, plave, ljubičaste.

U većini zemalja su formulirani strogi zakoni u vezi upotrebe prehrambenih aditiva, uključujući i bojila. Proizvodnja mnogih trenutno odobrenih prirodnih bojila ima niz nedostataka, uključujući opskrbu sirovinama i varijacije u ekstrahiranim pigmentima. Većina prirodnih pigmenata koji se trenutno koriste su vrlo osjetljivi na pH i temperaturne promjene, sklони su raspadanju na svjetlosti i toplini.

Iako su danas dostupna mnoga nova bojila, svaki novi izvor pigmenta bi zahtijevao stroge sigurnosne provjere, i treba zadovoljiti ekonomske, pravne i estetske zahtjeve te se mora dobiti odobrenje od strane regulatornih tijela za hranu. Vidljiv je veliki napredak u proizvodnji bojila za bojenje hrane, no još uvijek postoji veliki prostor za otkriće puno boljih i stabilnijih prirodnih pigmenata koji bi mogli imati veću industrijsku primjenu.

### 2.5.3. Ostale mogućnosti primjene prirodnih bojila

Sve je veći interes za korištenje prirodnih bojila kod bojenja kože, drva, plastike, kose, kao dodatke u kozmetici, kod nekih farmaceutskih pripravaka, čak i u histološkom bojenju, odnosno bojenju tkiva. Prirodni pigmenti koji potječu iz različitih izvora s aktivnim funkcionalnih komponentama su pokazali visoke biološke aktivnosti pri različitim uvjetima. Prirodna bojila se također mogu koristiti kao indikator pH.

Nedavna istraživanja pokazuju da se uz pomoć „povijesnih“ pigmenata, poput indiga, može uspješno projektirati nova organska elektronika. Ispitivanja na tankim filmovima od indiga su pokazala da bojilo može biti dobar prijenosnik naboja, dakle moglo bi se koristiti kao prirodni organski poluvodič. Takvi materijali su biorazgradivi i jeftini. Ovi zanimljivi rezultati daju velika očekivanja za daljnja istraživanja o prirodnim bojilima u raznim područjima.

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Laboratorijsko dobivanje prirodnih bojila

Prirodna bojila dobivena su na način da je nakon pripreme uzoraka uz odgovarajuće otapalo provedena ekstrakcije magnetskim mućkanjem, te ultrazvučnom ekstrakcijom.

### 3.2. Priprema uzoraka

Biljni materijali koji su ispitani su dijelovi cikla (*Beta vulgaris*), graška (*Pisum sativum*) te limuna (*Citrus x limona*), čije su funkcionalne skupine koloranta topive u vodi. Preporučuje se korištenje potpuno zrelog ploda biljke, odnosno ako je riječ o cvijeću, da bude u punom cvatu.

Plod cikla je sječen na komade veličine 5 – 7 mm, mahuna graška na komade veličine 2 - 4 mm te kora limuna na komade veličine 2 - 5 mm. Kao uzorak uzet je 1 gram biljnog materijala na



50 ml destilirane vode.

Kolorant koji se treba dobiti iz cikle je betanin, koji daje crveno obojenje i pripada betacijaninima, skupini crvenih bojila. Iz graška se treba dobiti luteolin, koji pripada skupini flavonoida te daje žućkasto-zeleno obojenje. Iz limunove kore se treba dobiti hesperidin, koji pripada skupini flavonoida i daje žuto obojenje.

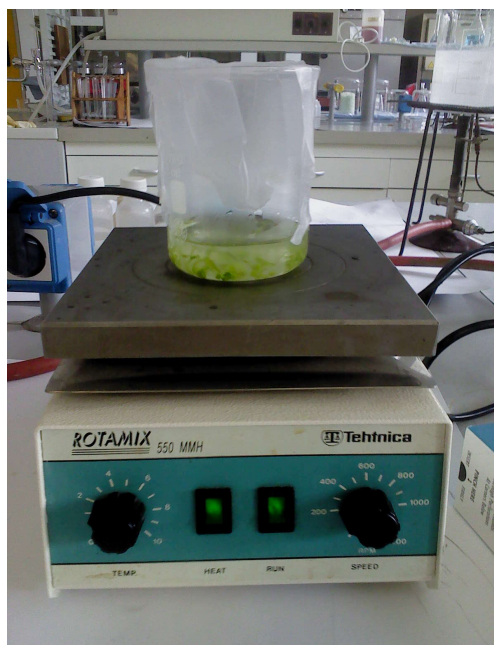
### 3.2.1. Ekstrakcija prirodnih bojila

Ekstrakcija bojila je proces koji uključuje odvajanje tekuće faze iz biljnog materijala. S obzirom da je kolorant čvrsto vezan za stanične membrane biljke, moguće je da se ekstrakcija može pospješiti raznim metodama, između ostalog i ultrazvukom. Iz tog razloga se ovdje ekstrakcija bojila provodila dvjema metodama, kako bi se usporedilo kojom će se metodom dobiti veći prinos koloranta. Koristilo se magnetsko mućkanje i ekstrakcija ultrazvukom.

Ekstrakcije su se istovremeno odvijale u istim uvjetima, pri temperaturi od 50°C, u trajanju od 30 minuta u jednakom otapalu (destilirana voda). Nakon ekstrakcija, dobiveni ekstrati su filtrirani (Slika 9) kako bi se odstranili netopivi dijelovi biljke.

#### 3.2.1.1. Ekstrakcija magnetskim mućkanjem

Ekstrakcija mućkanjem se provodila na magnetskoj mućkalici Rotamix 550 MMH (Slika 8). Uzorak je stavljen u laboratorijsku čašu, koja je potom obložena parafilmom da ne bi dolazilo do prskanja van nje. Uvjeti pri kojima se ekstrakcija odvijala su temperatura od 50°C, brzina od 200 okretaja magneta u minuti, u trajanju od 30 minuta. Na ovaj način je dobiveno po 50 ml tekućeg bojila od svake biljke.



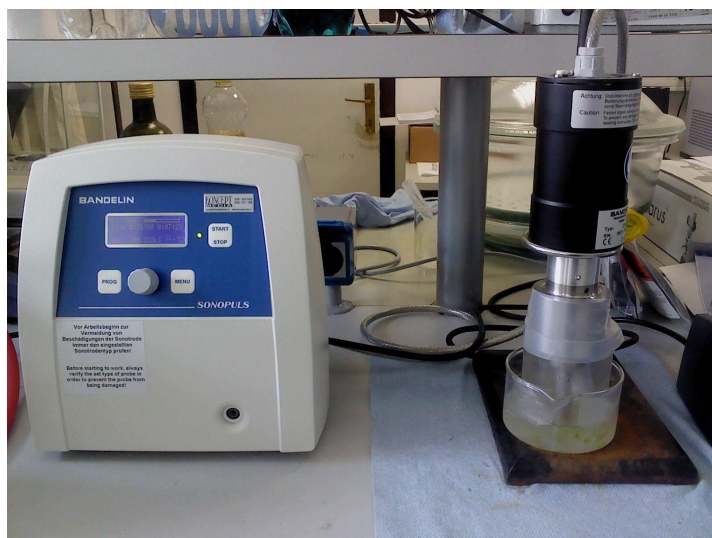
*Slika 8: Prikaz ekstrakcije na magnetskoj mućkalici Rotamix 550 MMH*



*Slika 9: Filtracija nakon ekstrakcije*

### 3.2.1.2. Ekstrakcija ultrazvukom

Ultrazvučna ekstrakcija se provodila Bandelin Sonopuls ultrazvučnim homogenizatorom (Slika 10) sa sondom jakosti 50 W u trajanju od 30 minuta na temperaturi od 50°C, na način da je sonda uronjena do dna čaše i oblijepljena parafilmom da ne dolazi do prskanja. Na ovaj način je dobiveno po 50 ml tekućeg bojila od svake biljke.



*Slika 10: Ultrazvučna ekstrakcija*

### 3.3. Gravimetrijska analiza

Gravimetrijska metoda služi za analizu prinosa ekstrakcije prirodnog koloranta pojedine metode.

S obzirom da je već odmah nakon ekstrakcija bilo vidljivo da je intenzitet bojila dobivenih ekstrakcijom veći, pretpostavljalo se da će ova analiza pokazati isto.

Nakon procesa ekstrakcije, ekstrakti dobiveni i ultrazvukom i mućkanjem (i filtrirani) su stavljeni u čiste izvagane čaše te su ostavljeni u sušioniku na temperaturi od 100°C (Slika 11), kako bi sva voda isparila i ostao samo ekstrakt koloranta. Nakon isparavanja i sušenja su se čaše ponovno vagale kako bi se utvrdio prinos koloranta.



*Slika 11: Uzorci u sušioniku*

Težina ekstrakta koloranta dobivena po gramu biljnog materijala izračunata je pomoću jednadžbe:

$$\% \text{ prinos prirodnog koloranta} = \frac{\text{dobiveni ekstrakt prirodnog bojila (g)}}{\% \text{ upotrebljeni biljni materijal (g)}}$$

$$\% \text{ povećanje prinosa ultrazvukom} = \frac{\% \text{ prinos (ultrazvuk - mućkanje)}}{\% \text{ prinos mućkanjem}}$$

#### 3.4. Osvjetljavanje bojila u solarnoj komori

S obzirom da se ispostavilo da je veći prinos koloranta dobiven ekstrakcijom ultrazvukom, daljnja ispitivanja su se provodila samo na tako dobivenim bojilima. Ona su izložena zračenju u solarnoj komori kako bi se ispitala njihova stabilnost. Uzeto je po šest uzoraka od sva tri bojila, dakle sve ukupno 18 uzoraka od otprilike 1 ml. Uređaj koji se koristio je Cofomegra Solarbox 3000 Xenon Test Chamber (Slika 12), koji služi za eksponiranje uzorka filtriranim ksenonskim svjetlom i uzrokuje ubrzano starenje uzoraka. U ovom slučaju je umjesto ksenonskog filtera stavljen UV filter.



*Slika 12: Cofomegra Solarbox 3000 Xenon Test Chamber*

Eksponiranje se odvijalo pri uvjetima jačine zračenja od  $500 \text{ W/m}^2$ , pri temperaturi od  $50^\circ\text{C}$  u trajanju od 60 minuta, na način da se uzorak po uzorak vadio svakih 10 minuta kako bi se utvrdilo da li duljina trajanja ekspozicije uzrokuje kakve promjene u bojilu. Dakle prva tri uzorka se vade nakon 10 minuta ekspozicije, iduća tri nakon 20 minuta ekspozicije, iduća tri nakon trideset minuta i tako dalje, a zadnji uzorci su izvađeni nakon 60 minuta ekspozicije.

### 3.5. Spektrometrijska analiza

Nakon eksponiranja bojila UV svjetlom, potrebno je ispitati da li je došlo do kakvih promjena u optičkim svojstvima bojilima. Ispitivanje se vršilo spektrofotometrom Konica Minolta CM-3600d (Slika 13), koji služi za spektrometrijsko mjerenje refleksnih i transparentnih predložaka u valnom području 360-740 nm i omogućuje mjerenja s velikim stupnjem preciznosti. [4] U ovom slučaju su se uspoređivali transparentni uzorci dobiveni ultrazvučnom ekstrakcijom, bez UV ekspozicije i s njom.



*Slika 13: Spektrofotometar Konica Minolta CM-3600d*

#### **4. REZULTATI I RASPRAVA**

Zaključeno je da ultrazvučna ekstrakcija osigurava djelotvorniju ekstrakciju od magnetskog mućkanja, bojilo dobiveno uz pomoć ultrazvuka je vidljivo jačeg intenziteta, dakle dobiven je veći prinos koloranta (Slika 14).



*Slika 14: Usporedba intenziteta bojila dobivenih ekstrakcijom mućkanjem i ultrazvukom*

Uzrok povećanoj djelotvornosti ultrazvučne ekstrakcije je mnogo bolji kontakt između čvrste tvari i otapala. Ultrazvučna ekstrakcija najčešće se koristi za čvrste uzorke. Ultrazvuk je dio zvučnog spektra od 20 do 100 kHz. Širi se putem valova pri čemu uzrokuje vibracije molekula

medija i prijenos mehaničke energije titranja valova na medij. Povećanjem intenziteta ultrazvuka u određenom trenutku postiže se kritična točka u kojoj dolazi do stvaranja mjehurića u mediju kroz koji prolazi ultrazvuk. Para i plin ispunjavaju mjehuriće, a pojava se naziva kavitacija. Zbog izloženosti udarima kavitacijski mjehurići rastu i propadaju. Kavitacijsko propadanje mjehurića stvara drastične uvjete unutar medija. Zbog ovih ekstremnih uvjeta djelovanje ultrazvuka uzrokuje različite fizičke i kemijske učinke u izloženom sustavu [5]. U ovom slučaju se ultrazvuk koristi kao instrument za masovni prijenos koloranta iz biljnog materijala u medij otapala.

Rezultati gravimetrijske analize (Tablica 1) su također potvrdili da je prinos koloranta dobiven ultrazvučnom ekstrakcijom veći nego kod ekstrakcije magnetskim mućkanjem.

Prinos koloranta iz cikla je uvećan za čak 292%, iz limuna za 3,27%, a iz graška za 58,56%.

*Tablica 1. Povećanje prinosa ultrazvukom u odnosu na magnetsko mućkanje*

Biljni materijal	prinos magnetskim mućkanjem % (A)	prinos ultrazvukom % (A)	povećanje prinosa ultrazvukom % $[(B-A)/A] \times 100$
Cikla	4,26	16,7	292
Limun	10,08	10,41	3,27
Grašak	5,02	7,96	58,56

Rezultati spektrometrijske analize su pokazali da u 60 minuta osvjetljavanja uzoraka UV lampom u solarnoj komori nije došlo do velikih odstupanja u odnosu na originalni uzorak dobiven ultrazvučnom ekstrakcijom. Najveća odstupanja su vidljiva kod uzorka bojila dobivenog iz cikla (Tablica 2). Male promjene se također mogu vidjeti kod uzorka bojila dobivenog iz limuna (Tablica 3), a kod uzorka bojila dobivenog iz graška nema gotovo nikakvih promjena (Tablica 4), odnosno promjene su minimalne.

Dakle može se zaključiti da su ova bojila uglavnom stabilna na svjetlu.

*Tablica 2. Kolorimetrijske vrijednosti osvijetljenog uzorka iz cikle*

Vrijeme (min)	$L^*$	$a^*$	$b^*$
0 (original)	78,1	28,8	-5,9
10	78,5	27,9	-4,2
20	79,1	27,1	-3,9
30	79,9	25,4	-3,3
40	80,7	23,4	-2,2
50	81,5	21,9	-1,8

*Tablica 3. Kolorimetrijske vrijednosti osvijetljenog uzorka iz limuna*

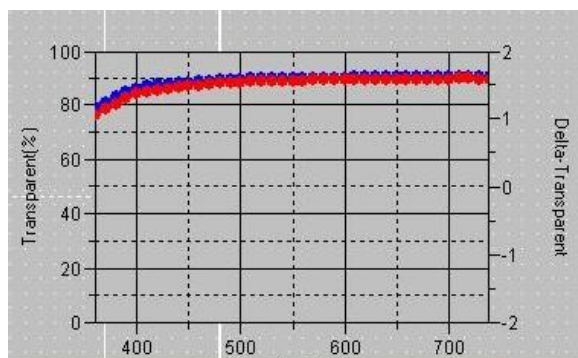
Vrijeme (min)	$L^*$	$a^*$	$b^*$
0 (original)	94,7	-0,4	1,9
10	95,6	-0,4	1,7
20	95,1	-0,4	1,8
30	95,5	-0,4	1,8
40	95,8	-0,4	1,9
50	95,4	-0,4	1,8
60	95,6	-0,4	1,8

*Tablica 4. Kolorimetrijske vrijednosti osvijetljenog uzorka iz graška*

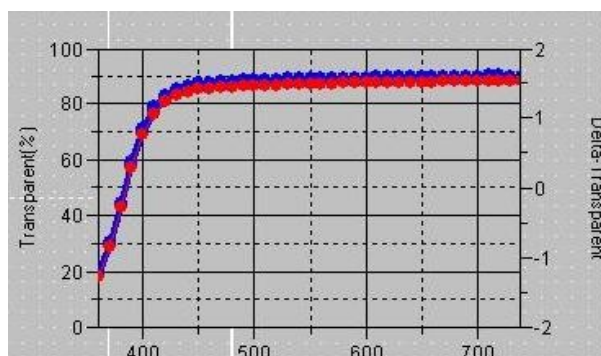
Vrijeme (min)	$L^*$	$a^*$	$b^*$
0 (original)	95,5	-0,3	1,2
10	95,8	-0,2	1,1
20	95,8	-0,2	1,1
30	95,9	-0,2	1,1
40	95,9	-0,2	1,1
50	95,9	-0,2	1,1
60	95,9	-0,2	1,1



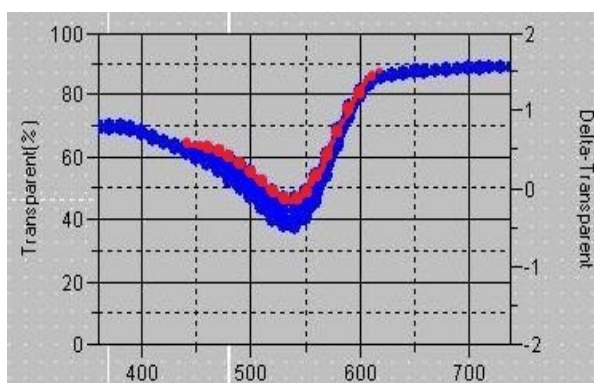
Rezultati spektrometrijskih mjerenja su prikazani na grafovima (Slike 15, 16, 17) iz spektrometrijskog programa SpectraMagix NX. Plave linije prikazuju originalni uzorak nakon ekstrakcije ultrazvukom, a crvene linije uzorke nakon osvjetljavanja, odnosno njihova odstupanja. Odstupanja nisu velika, što se, kao što je već rečeno, vidi najbolje kod uzorka iz graška, gdje se linije gotovo preklapaju, a najveća su odstupanja vidljiva kod uzorka iz cikle.



*Slika 15: Odstupanja kod uzoraka iz graška*



*Slika 16: Odstupanja kod uzoraka iz limuna*



*Slika 17: Odstupanja kod uzoraka iz cikle*

## 5. ZAKLJUČAK

U radu je utvrđeno da primjena ultrazvuka pri ekstrakciji može povećati izdvajanje bojila iz različitih dijelova različitih biljnih materijala, u ovom slučaju iz ploda cikle, graška, i kore limuna.

Gravimetrijski rezultati usporedbe prinosa ekstrakta dobivenog ekstrakcijom magnetskim mućkanjem i ekstrakcijom ultrazvukom su potvrdili isto, kao što je bilo i očekivano.

Unatoč mnogim dosadašnjim ispitivanjima, koja kažu da prirodna bojila uglavnom nisu stabilna na svjetlu, rezultati su pokazali da zapravo mogu biti. S druge strane, uzorci su bili izloženi umjetnom svjetlu u trajanju od sat vremena. Da su bili duže izloženi, postoji mogućnost da bi se uzorci drukčije ponašali, odnosno bila bi otvorena mogućnost za veće kolorimetrijske promjene u bojilu.

U eksperimentu su korištene male količine biljnog materijala, koje su zadovoljile svrhu. Da je riječ o masovnoj proizvodnji prirodnih bojila, za koju su potrebne velike količine biomaterijala, nastale bi velike količine otpada zbog malog sadržaja bojila u jednoj biljci. Zbog toga je zaključeno da bi kao izvor prirodnih bojila idealan bio industrijski otpad, poput onog iz prehrambene ili drvne industrije.

Prirodna bojila pokazuju široki spektar mogućnosti u industrijskoj primjeni iz ekološkog i ekonomskog aspekta, no s obzirom na to da su se neka bojila pokazala nestabilnima pri određenim uvjetima, potrebno je još ispitivati njihova svojstva i mogućnosti primjene.

## 6. LITERATURA

1. Economides D., Koukios E., Krokida M., Papadaki S., (2013.) „Dyeing of chemical pulp with natural dyes”, School of chemical engineering, Athens, Greece
2. Zolling H., „Color Chemistry, Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments, 3. edition”, Wiley-VCH, 2003. 1-5.
3. [http://en.wikipedia.org/wiki/Natural\\_dye](http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_dye) 19.8.2014.
4. [http://www.grf.unizg.hr/wp\\_content/uploads/2010/09/SMP\\_KatalogOpreme\\_FINAL-WEB\\_v2.pdf](http://www.grf.unizg.hr/wp_content/uploads/2010/09/SMP_KatalogOpreme_FINAL-WEB_v2.pdf) 28.8.2014.
5. Lakshmi Anna J., Sivakumar V., Vijaeeswarri J., (2010.) „Effective natural dye extraction from different plant materials using ultrasound”, Central Leather Research Institute, Adyar, India
6. [www.greenme.it/informarsi/energie-rinnovabili/4123-fotovoltaico-low-cost-come-ridurre-i-costi-delle-celle-solari](http://www.greenme.it/informarsi/energie-rinnovabili/4123-fotovoltaico-low-cost-come-ridurre-i-costi-delle-celle-solari) 28.8.2014.